

公開特許公報

昭53—45347

⑤Int. Cl. ²	識別記号	⑥日本分類	庁内整理番号	③公開	昭和53年(1978)4月24日
C 08 L 21/00		25(1) B 0	6746—48	発明の数	1
B 32 B 25/10		25(1) C 111.211	6358—48	審査請求	有
C 08 L 23/16		25(1) A 211.1	6358—48		
C 08 L 23/22 //		25(9) B 30	7166—37		
(C 08 L 21/00					(全 6 頁)
C 08 L 47/00)					
(C 08 L 21/00					
C 08 L 47/00)					
(C 08 L 23/22					
C 08 L 47/00)					

④繊維強化ゴム複合体の製法

⑦発明者 山本新治

市原市五井南海岸 8 番の 1 宇
部興産株式会社高分子研究所内

②特 願 昭51—119865

②出 願 昭51(1976)10月 7 日

⑧出 願 人 宇部興産株式会社

⑦発明者 松浦徹郎

宇部市西本町 1 丁目12番32号

市原市五井南海岸 8 番の 1 宇
部興産株式会社高分子研究所内

最終頁に続く

明 細 書

1. 発明の名称

繊維強化ゴム複合体の製法

2. 特許請求の範囲

(1) 加硫可能なゴム 100重量部に 1,2-ポリブタジエン繊維 1~20重量部を配合して得られる組成物を加硫することを特徴とする繊維強化ゴム複合体の製法。

(2) 加硫温度より 10℃以上高い融点を有する 1,2-ポリブタジエン繊維を使用することを特徴とする特許請求の範囲第 1 項に記載の繊維強化ゴム複合体の製法。

(3) 1,2 構造含有率が 80%以上である 1,2-ポリブタジエン繊維を使用することを特徴とする特許請求の範囲第 2 項に記載の繊維強化ゴム複合体の製法。

(4) 組成物中の 1,2-ポリブタジエン繊維の長さが直径の 20~200 倍であることを特徴とする特許請求の範囲第 1 項に記載の繊維強化ゴム複合体の製法。

(5) 組成物がシリカ、レゾルシンおよびヘキサメチレンテトラミンをさらに含有することの特徴とする特許請求の範囲第 1 項に記載の繊維強化ゴム複合体の製法。

3. 発明の詳細な説明

この発明は、強度、弾性率および伸びが大きく、さらにゴム弾性を有する繊維強化ゴム複合体の製法に関するものである。

ナイロン、ポリエステル、ビニロン、セルロースなどの繊維またはガラス繊維、炭素繊維をゴムに配合した後加硫することによって繊維強化ゴム複合体を製造する方法は公知である。公知の方法においては強度および弾性率の大きい繊維強化ゴム複合体を得るためには、ゴム 100重量部当たり 30重量部以上の繊維をゴムに配合することが必要である。繊維をゴム中に多量配合することによって得られる繊維強化ゴム複合体の強度および弾性率は大きくなるが、伸びが急激に低下し、さらにこの繊維強化ゴム複合体はゴム弾性を示さない。

この発明の目的は、ゴム弾性を示し、強度、弾

性率および伸びの大きい繊維強化ゴム複合体の製法を提供することにある。

この発明の目的は、加硫可能なゴム100重量部に1,2-ポリブタジエン繊維1~20重量部を配合して得られる組成物を加硫することによって達成される。

この発明において、加硫可能なゴムとしては加硫することによってゴム弾性体を与えるすべてのゴムを使用することができ、たとえば、天然ゴム、シス-1,4-ポリブタジエン、ポリイソブレン、ポリクロロブレン、スチレン-ブタジエン共重合体、イソブレン-イソプレン共重合体、エチレン-プロピレン-ジエン三元共重合体、これらの混合物などを挙げることができる。

この発明において使用される1,2-ポリブタジエン繊維は1,2-ポリブタジエンを熔融紡糸することによって製造することができる。1,2-ポリブタジエン繊維の融点は加硫温度より10℃以上高いことが好ましい。また、1,2-ポリブタジエンの1,2構造含有率は80%以上であることが好

ましい。さらに、この発明においては、加硫可能なゴムに、公知の補強剤、充填剤、加硫促進剤、老化防止剤、プロセス油などを配合することができる。

加硫可能なゴムに1,2-ポリブタジエン繊維を配合して得られる組成物中の1,2-ポリブタジエン繊維の長さは直径の20~200倍であることが好ましい。1,2-ポリブタジエン繊維は加硫可能なゴムに配合される時に切断して、配合前の繊維の長さ(L)と直径(D)との比(以下L/Dと略記する)に比して配合後の繊維のL/Dは小さくなる。組成物中の1,2-ポリブタジエン繊維のL/Dは配合ロールの温度、配合ロールの間隔などを要することによって調節することができる。たとえば後述する実施例1と実施例2との比較からわかるように、配合ロールの温度を高くすることによって繊維のL/Dの減少を小さくすること

ができる。さらに1,2-ポリブタジエン繊維の引張り破断強度は $1 \times 10^3 \text{ Kg/cm}^2$ 以上であり、初期弾性率は $1 \times 10^4 \text{ Kg/cm}^2$ 以上であることが好ましい。

1,2-ポリブタジエン繊維の配合量は、加硫可能なゴム100重量部当たり1~20重量部である。1,2-ポリブタジエン繊維の配合量が上記下限より小さいと、強度および弾性率の大きい繊維強化ゴム複合体が得られず、1,2-ポリブタジエン繊維の配合量が上記上限より大きいと、得られる繊維強化ゴム複合体の伸びが小さくすると共にこの複合体はゴム弾性を示さなくなる。

この発明において加硫剤としては公知の加硫剤をすべて使用することができ、たとえばイオウの他有機過酸化物を使用することができる。

加硫可能なゴムに1,2-ポリブタジエン繊維および加硫剤を配合する方法については特に制限はなく、公知の配合方法をすべて採用することができる。

この発明において、加硫可能なゴムにシリカ、

ができる。

この発明において、加硫方法については特に制限はなく、目的とする繊維強化ゴム複合体の用途に応じて公知の加硫方法を適宜採用することができる。加硫温度は、使用する加硫可能なゴムの種類、得られる繊維強化ゴム複合体の用途などによって異なり一律に規定することはできないが、通常120~180℃である。

この発明によって得られる繊維強化ゴム複合体は強度および弾性率が優れている。特に弾性率はカーボンブラックを併用することによって飛躍的に向上する。

既述したように、公知の繊維強化ゴム複合体はゴム弾性を示さないのに対し、この発明によって得られる繊維強化ゴム複合体はゴム弾性を示す。図において、実施例1で得られた繊維強化ゴム複体の応力-歪曲線Ⅰはゴム弾性を示す「逆S字型」であるのに対し、比較例1で得られた繊維強化ゴム複体の応力-歪曲線Ⅱは熱可塑性樹脂と同様の形状でありこの複合体がゴム弾性を示さな

いことを表わしている。

この発明によって得られる繊維強化ゴム複合体は、その優れた特性を利用して、タイヤ素材、ベルト、ホースなどの工業用品、はき物素材として使用することができる。

つきに実施例および比較例を示す。実施例および比較例において得られた繊維強化ゴム複合体の物性はASTM D 412-61Tに従って測定した。

実施例および比較例において使用した1,2-ポリブタジエン繊維および6-ナイロン繊維の物性をつぎに示す。

1,2-ポリブタジエン繊維

1,2構造含有率 98%

融点 190℃

織度 1.3デニール

長さ 2mm

直径 12μ

初期弾性率 $1.6 \times 10^4 \text{ Kg/cm}^2$

引張り破断強度 $1.9 \times 10^3 \text{ Kg/cm}^2$

であった。

この組成物を金型に供給し、150℃で40分間加硫して繊維強化ゴム複合体を得た。得られた複合体の物性を第1表に示す。

比較例1

1,2-ポリブタジエン繊維に代えて6-ナイロン繊維を使用した他は実施例1と同様にして繊維強化ゴム複合体を得た。この複合体の物性を第1表に示す。

実施例2

ロール温度を64℃に変えた他は実施例1と同様にして繊維強化ゴム複合体を得た。この複合体の物性を第1表に示す。組成物中の繊維のL/Dは22であった。

実施例3

レゾルシン、ヘキサメチレンテトラミンおよびシリカを配合しなかった他は実施例1と同様にして繊維強化ゴム複合体を得た。この複合体の物性を第1表に示す。

伸び 16%

6-ナイロン繊維

織度 8.7デニール

長さ 2mm

直径 32μ

初期弾性率 $4.0 \times 10^4 \text{ Kg/cm}^2$

引張り破断強度 $9.2 \times 10^3 \text{ Kg/cm}^2$

伸び 26%

以下の記載において部はすべて重量部を示す。

実施例1

ブラベンダー中に、天然ゴム(国際規格:RSS3)100部、1,2-ポリブタジエン繊維5部、ステアリン酸2部、酸化亜鉛3部、シリカ15部およびレゾルシン2.5部を投入し、80℃で5分間混練した。この後、上記混合物と、イオウ2部、ジベンゾチアジルジサルファイド1部およびヘキサメチレンテトラミン1.6部とを、ロールを用いロール温度83℃で5分間混練して組成物を調製した。組成物中の1,2-ポリブタジエン繊維の長さ直径との比(L/D)は30

7字部

第1表

	100% モジュラス (Kg/cm ²)	300% モジュラス (Kg/cm ²)	引張り 破断強度 (Kg/cm ²)	伸び (%)
実施例1	29.5	60.0	200	570
比較例1	31.6	47.9	51	350
実施例2	17.6	39.9	160	594
実施例3	22.6	37.9	148	640

実施例4

ブラベンダー中に、天然ゴム(国際規格:RSS3)20部、シス-1,4-ポリブタジエン〔宇部興産特製、登録商標:UBEPOL-100〕80部、1,2-ポリブタジエン繊維5部、ステアリン酸1部、酸化亜鉛2部、シリカ15部、レゾルシン2.5部およびフェニル-β-ナフチルアミン1部を投入し、80℃で5分間混練した。この後、上記混合物と、イオウ2部、テトラメチルチウラムジサルファイド0.1部、N-シクロヘキシルベンゾチアジル-2-スルフェンアミド1部およびヘキサメチレンテトラミン1.6部とを、ロールを用

いロール温度44℃で5分間混練して組成物を調製した。組成物中の1,2-ポリブタジエン繊維のL/Dは40であった。

この組成物を金型に供給し、150℃で40分間加硫して繊維強化ゴム複合体を得た。得られた複合体の物性を第2表に示す。

実施例5

天然ゴムおよびシス-1,4-ポリブタジエンに代えてステレン-ブタジエン共重合体〔日本合成ゴム特許、SBR1500〕100部を使用した他は実施例4と同様にして繊維強化ゴム複合体を得た。この複合体の物性を第2表に示す。組成物中の1,2-ポリブタジエン繊維のL/Dは40であった。

第 2 表

	100% モジュラス (Kg/cm ²)	300% モジュラス (Kg/cm ²)	引張り 破断強度 (Kg/cm ²)	伸 び (%)
実施例4	32.7	49.0	93	620
実施例5	32.0	44.9	116	740

複合体の物性を第3表に示す。

比較例2

1,2-ポリブタジエン繊維を使用しなかった他は実施例6と同様にして繊維強化ゴム複合体を製造した。この複合体の物性を第3表に示す。

実施例7

ブラベンダー中に、天然ゴム(国際規格:RS3)100部、1,2-ポリブタジエン繊維7.5部、酸化亜鉛5部、ステアリン酸4部、フェニル-β-ナフチルアミン1部、プロセスオイル〔東亜燃料工業特許、エッソプロセスオイルH-1〕5部およびカーボンブラック〔三菱化成工業特許、ダイヤブラックI〕50部を投入し、80℃で5分間混練した。この後、上記混合物と、イオウ3部およびメルカプトベンゾチアゾール1部とを、ロールを用いロール温度83℃で5分間混練して組成物を調製した。この組成物中の1,2-ポリブタジエン繊維のL/Dは27であった。

この組成物を金型に供給し、150℃で40分間加硫して繊維強化ゴム複合体を得た。得られた

実施例6

ブラベンダー中に、天然ゴム(国際規格:RS3)60部、シス-1,4-ポリブタジエン〔宇部興産特許、登録商標:UBEPOL-100〕40部、1,2-ポリブタジエン繊維6.8部、カーボンブラック〔三菱化成工業特許、ダイヤブラックI〕50部、プロセスオイル〔東亜燃料工業特許、エッソプロセスオイルH-1〕12部、ステアリン酸2部、酸化亜鉛3部、2,2,4-トリメチル-1,2-ジヒドロキノロン0.8部およびN-フェニル-N'-イソプロピル-p-フェニレンジアミン1.2部を投入し、80℃で5分間混練した。この後、上記混合物と、イオウ1.75部およびN-オキシジエチレン-2-ベンゾチアゾールスルフェンアミド0.75部とを、ロールを用いロール温度83℃で5分間混練して組成物を調製した。組成物中の1,2-ポリブタジエン繊維のL/Dは36であった。

この組成物を金型に供給し、150℃で40分間加硫して繊維強化ゴム複合体を得た。得られた

複合体の物性を第3表に示す。

比較例3

1,2-ポリブタジエン繊維を使用しなかった他は実施例7と同様にして繊維強化ゴム複合体を製造した。この複合体の物性を第3表に示す。

第 3 表

	100% モジュラス (Kg/cm ²)	300% モジュラス (Kg/cm ²)	引張り 破断強度 (Kg/cm ²)	伸 び (%)
実施例6	46.0	110	274	500
比較例2	17.8	77.7	275	650
実施例7	65.9	176	315	415
比較例3	28.4	138	316	534

4. 図面の簡単な説明

曲線Iおよび曲線IIは、それぞれ、実施例1および比較例1で得られた繊維強化ゴム複合体の応力-歪曲線である。

特許出願人 宇部興産株式会社

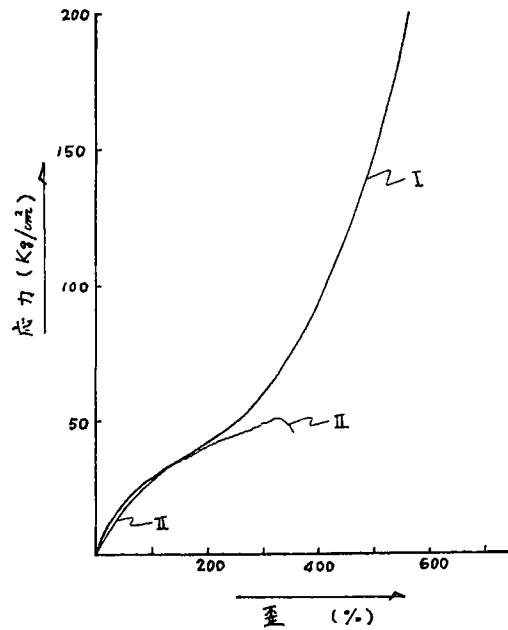
第1頁の続き

⑦発明者 尾田伝一

市原市五井南海岸8番の1 宇
部興産株式会社高分子研究所内
松森保男

同

市原市五井南海岸8番の1 宇
部興産株式会社高分子研究所内



手続補正書

昭和52年8月26日

の「繊維強化ゴム複合体」の記載を「ゴム成形品」
に訂正する。

特許庁長官 殿

1. 事件の表示

特願昭51-119865号

以 上

2. 発明の名称

繊維強化ゴム複合体の製法

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

郵便番号 755

山口県宇部市西本町1丁目12番32号

(020) 宇部興産株式会社

代表者 中 安 閑 一

4. 補正命令の日付

補正命令はない。

5. 補正の対象

明細書の発明の詳細な説明の欄

6. 補正の内容

第13ページ第4行および第14ページ第4行



手 続 補 正 書

昭和52年 9 月 13 日

特許庁長官 殿

1. 事件の表示

特願昭51-119865号

2. 発明の名称

繊維強化ゴム複合体の製法

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

郵便番号 755

山口県宇部市西本町1丁目12番32号

(020) 宇部興産株式会社

代表者 中 安 閑 一

4. 補正命令の日付

補正命令はない。

5. 補正の対象

明細書の発明の詳細な説明の欄

6. 補正の内容

(1) 第3ページ第17行の「することができる。」
と「1,2-ポリ」との間に、「1,2-~~ポリ~~ポリタジ

エン繊維の繊度は通常0.1~50デニール(直径:
約4~90 μ),好ましくは0.1~6デニール
(直径:約4~30 μ)である。」の記載を加入
する。

(2) 第4ページ第4行の「しい。」の後に,
「このような1,2-ポリブタジエン繊維は、たと
えば、特公昭50-10417号公報,特公昭
51-33207号公報に記載の方法で製造する
ことができる。」の記載を加入する。

以 上